





**Dental filling material comprising polymerizable (meth)acrylic compound, X-ray opaque fillers and microfiller**

**Patent number:** DE3403040  
**Publication date:** 1985-08-08  
**Inventor:** KUHLMANN WERNER DR (DE)  
**Applicant:** BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO (DE)  
**Classification:**  
- **International:** A61K6/08  
- **European:** A61K6/083D  
**Application number:** DE19843403040 19840130  
**Priority number(s):** DE19843403040 19840130

**Also published as:**

 EP0156105 (A1)  
 WO8503220 (A1)  
 US4649165 (A1)  
 EP0156105 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for DE3403040

Abstract of corresponding document: **US4649165**

PCT No. PCT/EP85/00024 Sec. 371 Date Sep. 27, 1985 Sec. 102(e) Date Sep. 27, 1985 PCT Filed Jan. 26, 1985 PCT Pub. No. WO85/03220 PCT Pub. Date Aug. 1, 1985. Dental filling material on the basis of polymerizable compounds and an inorganic filler mixture with improved properties, particularly excellent X-ray opacity and polishability, where the filler mixture essentially consists of an X-ray opaque filler with a particle size distribution of between 0,5 and 40  $\mu$  m, an X-ray opaque filler with a particle size distribution of between 0,2 and 15  $\mu$  m and a microfiller, particularly colloidal silica, with a particle size distribution of between 5 and 150 nm.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3403040 A1**

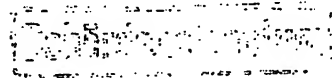
⑥ Int. Cl. 4:  
**A61 K 6/08**

⑳ Aktenzeichen: P 34 03 040.9  
㉑ Anmeldetag: 30. 1. 84  
㉒ Offenlegungstag: 8. 8. 85

DE 3403040 A1

㉑ Anmelder:  
Blendax-Werke R. Schneider GmbH & Co, 6500  
Mainz, DE

㉒ Erfinder:  
Kuhlmann, Werner, Dr., 6500 Mainz, DE

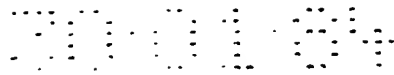


Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 **Dentales Füllungsmaterial**

Dentales Füllungsmaterial auf Basis polymerisierbarer Verbindungen und eines anorganischen Füllstoffgemisches mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere Röntgenopazität und Polierbarkeit, wobei das Füllstoffgemisch im wesentlichen aus einem röntgenopaken Füllstoff mit einer Korngrößenverteilung zwischen 0,5 und 40  $\mu\text{m}$ , einem röntgenopaken Füllstoff mit einer Korngrößenverteilung zwischen 0,2 und 15  $\mu\text{m}$  und einem Mikrofüllstoff, insbesondere kolloidalem Siliciumdioxid, mit einer Korngrößenverteilung zwischen 5 und 150 nm besteht.

DE 3403040 A1



Patentansprüche

3403040

1. Dentales Füllungsmaterial, enthaltend eine oder mehrere polymerisierbare (Meth)Acrylverbindungen, Polymerisationsbeschleuniger und/oder Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls weitere in solchen Mitteln an sich übliche Zusätze sowie etwa 60 bis etwa 90 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, eines anorganischen Füllstoffgemisches, dadurch gekennzeichnet, daß es als Füllstoffgemisch ein Gemisch aus
  - a) etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Füllstoffgemisch, mindestens eines gegebenenfalls silanisierten röntgenopaken Füllstoffs mit einer Korngrößenverteilung zwischen 0,5 und 40 µm,
  - b) etwa 20 bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Füllstoffgemisch, mindestens eines gegebenenfalls silanisierten röntgenopaken Füllstoffs mit einer Korngrößenverteilung zwischen 0,2 und 15 µm, und
  - c) etwa 45 bis etwa 75 Gew.-%, bezogen auf das Füllstoffgemisch, mindestens eines gegebenenfalls silanisierten Mikrofüllstoffs mit einer Korngrößenverteilung zwischen 5 und 150 nm enthält.
2. Dentales Füllungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 10 bis etwa 15 Gew.-%, berechnet auf das Füllstoffgemisch, des Füllstoffs a) enthält.
3. Dentales Füllungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 25 bis etwa 35 Gew.-%, berechnet auf das Füllstoffgemisch, des Füllstoffs b) enthält.

4. Dentales Füllungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 55 bis etwa 65 Gew.-%, bezogen auf das Füllstoffgemisch, eines Mikrofüllstoffs c) enthält.
5. Dentales Füllungsmaterial nach Anspruch 1 und/oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Mikrofüllstoff kolloidales Siliciumdioxid enthält.
6. Dentales Füllungsmaterial nach Anspruch 1 und/oder 4 und/oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofüllstoff c) eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 30 bis etwa 60 nm aufweist.
7. Dentales Füllungsmaterial nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff a) etwa folgende Korngrößenverteilung aufweist:

~ 5 %	0,5 - 1 µm
~10 %	1 - 2 µm
~20 %	2 - 5 µm
~20 %	5 - 10 µm
~30 %	10 - 20 µm
~15 %	20 - 40 µm

8. Dentales Füllungsmaterial nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff b) etwa folgende Korngrößenverteilung aufweist:

~ 5 %	0,2 - 0,5 µm
~10 %	0,5 - 1 µm
~15 %	1 - 2 µm
~45 %	2 - 5 µm
~20 %	5 - 10 µm
~ 5 %	10 - 15 µm

300184

3403040

3

### Dentales Füllungsmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues dentales Füllungsmaterial, das ein spezielles Füllstoffgemisch enthält.

Dentale Restorationsmaterialien auf der Basis polymerisierbarer Verbindungen, sogenannte "Composites", enthalten neben einem oder mehreren polymerisierbaren Monomeren, Aktivatoren, ggf. Polymerisationskatalysatoren und sonstigen Bestandteilen obligatorisch einen mineralischen Füllstoff.

Dieser Füllstoff ist nach Art und Menge bestimmend für die physikalischen Eigenschaften der durch das Composite hergestellten Füllung. Je höher der Füllstoffanteil und dessen Teilchengrößen, desto besser für die physikalischen Eigenschaften, desto schlechter jedoch in der Regel die Polierbarkeit.

Man hat deshalb versucht, die Polierbarkeit derartiger Materialien durch den Einsatz von Füllstoffen mit niederen Teilchengrößen zwischen etwa 10 und 300 Nanometern zu verbessern; dies geht jedoch auf Kosten der mechanischen Eigenschaften.

Diese sogenannten "Mikrofiller" finden insbesondere überwiegend oder nahezu ausschließlich Verwendung bei der Herstellung von sogenannten lighthärtenden Composites, d. h. dentalen Restorationsmaterialien, die in einer Phase vorliegen und Füllstoffe, polymerisierbare Verbindungen und einen unter Lichteinfluß Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthalten.

Dies beruht insbesondere darauf, daß diese Materialien eine bestimmte Aushärtungstiefe aufweisen müssen, die mit den meisten Füllstoffen höherer Teilchengrößen, den sogenannten "Makrofillern", nicht erreicht wird.

30-4-10  
4

3403040

Andere Makrofiller, die diesen Nachteil nicht aufweisen, verursachen Verfärbungen bei der Polymerisation (=Aushärtung) der Füllung. Dies gilt insbesondere für die verschiedenen Glassorten, die bei alleiniger Benutzung eine grünliche oder gräuliche Verfärbung während der Aushärtung der Füllung ergeben und außerdem auch nicht polierbar sind.

Darüber hinaus ist auch eine Röntgenopazität von gehärteten Zahnfüllungen erwünscht, die mit Mikrofüllstoffen auf Basis von Siliciumdioxid nicht erreicht werden kann.

Es bestand daher ein Bedürfnis, dentale Füllungsmaterialien zu entwickeln, die diese Nachteile nicht aufweisen, erforderlichenfalls auch ohne Polymerisationskatalysatoren unter Lichteinfluß gut aushärtbar sind, keine Verfärbung ergeben, jedoch gute physikalische Eigenschaften aufweisen, insbesondere im Hinblick auf eine verringerte Wasserabsorption und Schrumpfung, einen auf Null hin tendierenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten und verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich Härte und diametraler Zugfestigkeit, und röntgenopak sind.

Darüber hinaus ist es erwünscht, wenigstens eine befriedigende Polierbarkeit zu erreichen.

Es wurde nun gefunden, daß sich ein dentales Füllungsmaterial mit den beschriebenen Eigenschaften herstellen läßt, wenn man in einem solchen Mittel als anorganisches Füllungsmaterial in einer Menge von etwa 60 bis etwa 90 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung ein Gemisch aus a) mindestens einem gegebenenfalls silanisierten röntgenopaken anorganischen Füllstoff mit einer Korngrößenverteilung zwischen 0,5 und 40 µm in einer Menge von etwa 5 bis etwa 20, insbesondere etwa 10 bis etwa 15 Gew.-% des Füllstoffgemisches, b) mindestens einem gegebenenfalls silanisierten röntgenopaken anorganischen Füllstoff mit einer Korngrößenverteilung zwischen 0,2 und 15 µm in einer Menge von etwa 20 bis etwa 40, insbesondere etwa 25 bis etwa 35 Gew.-% des Füllstoffgemisches, und c) einen gegebenenfalls silanisierten anorganischen

000104

3403040

- 3 -

5

Mikrofüllstoff, insbesondere Siliciumdioxid, mit einer Korngrößenverteilung zwischen 5 und 150 nm in einer Menge von etwa 45 bis etwa 75, insbesondere etwa 55 bis etwa 65 Gew.-%, des Füllstoffgemisches verwendet.

Die präzise Korngrößenverteilung des in einer Menge von 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15, insbesondere etwa 10 Gew.-% des Gesamtfüllstoffs enthaltenen röntgenopaken Füllstoffs mit größerem mittleren Teilchendurchmesser ist in der Regel die folgende:

~ 5 %	0,5 - 1	µm
~10 %	1 - 2	µm
~20 %	2 - 5	µm
~20 %	5 - 10	µm
~30 %	10 - 20	µm
~15 %	20 - 40	µm

Die exakte Korngrößenverteilung des in einer Menge von 20 bis 40, vorzugsweise 25 bis 35, insbesondere etwa 30 Gew.-% des Gesamtfüllstoffs enthaltenen röntgenopaken Füllstoffs mit kleinerem mittlerem Teilchendurchmesser geht aus der folgenden Tabelle hervor:

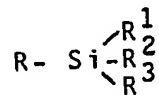
~ 5 %	0,2 - 0,5	µm
~10 %	0,5 - 1	µm
~15 %	1 - 2	µm
~45 %	2 - 5	µm
~20 %	5 - 10	µm
~5 %	10 - 15	µm

Die Korngröße des in einer Menge von 45 bis 75, vorzugsweise 55 bis 65, insbesondere etwa 60 Gew.-%, berechnet auf den Gesamtfüllstoff, enthaltenen Mikrofüllstoffs liegt zwischen etwa 5 bis etwa 150, vorzugsweise etwa 120 nm; die bevorzugte mittlere Teilchengröße beträgt etwa 30 bis etwa 60, vorzugsweise etwa 40 nm.

- 4 -

Die röntgenopaken Komponenten a) und b) mit unterschiedlichen Teilchengrößen können chemisch gleich oder unterschiedlich zusammengesetzt sein.

Um die Einarbeitbarkeit des erfindungsgemäßen Füllstoffgemisches in die Zusammensetzung und die Verträglichkeit mit den organischen Bestandteilen zu verbessern, ist es zweckmäßig, diese Füllstoffe mit einem Organosilan zu silanisieren. Die Silanisierung kann mit jedem geeigneten Organosilan der allgemeinen Formel



wobei R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleiche oder verschiedene organische Reste darstellen mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest eine OH-Gruppe oder einen in eine OH-Gruppe, beispielsweise durch Hydrolyse, überführbaren Rest, insbesondere eine Alkoxygruppe, bedeutet, erfolgen. Bevorzugte Organosilane sind (Meth)Acrylpropyldihydroxymethoxysilan, (Meth)Acrylpropylhydroxidimethoxysilan, (Meth)Acrylpropyltrimethoxysilan oder deren Gemische; jedoch sind beispielsweise auch Vinyltriethoxysilan oder Vinyltri(methoxyethoxy)silan geeignete Silanisierungsmittel.

Geeignete anorganische röntgenopake Füllstoffe sind insbesondere die verschiedenen Bariumsilikatgläser, beispielsweise der empirischen Zusammensetzung 66 (Mol.-%) SiO<sub>2</sub>, 17 BaO, 11 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lithiumaluminiumsilikat, Glaskeramikfüllstoffe, etc., solche röntgenopaken Füllstoffe sind beispielsweise in den US-PSen 3 801 344, 3 808 170 und 3 975 203 sowie der DE-OS 2 347 591 beschrieben.



Ein geeigneter Mikrofiller ist insbesondere gefälltes oder pyrogenes Siliciumdioxid, beispielsweise vom Typ "Aerosil<sup>R</sup>". Dieses ist vorzugsweise silanisiert. Ein geeignetes Material ist in der DE-OS 2 403 211 sowie insbesondere in der EP-OS 60 911 beschrieben.

Wie bereits ausgeführt, eignen sich die erfindungsgemäßen dentalen Füllungsmaterialien insbesondere zur Anwendung als lighthärtende Produkte, d. h., Produkte, die in einer Phase vorliegen und unter Einwirkung von Licht polymerisieren.

Solche Zusammensetzungen enthalten einen oder mehrere Photopolymerisationsinitiatoren. Als solche sind insbesondere Carbonylverbindungen wie Benzoin und dessen Derivate, insbesondere Benzoinmethylläther, Benzil und Benzilderivate, beispielsweise 4,4-Oxidibenzil oder andere Dicarbonylverbindungen, z. B. Diacetyl, 2,3-Pentandion oder Metallcarbonyle, Chinone, insbesondere Campherchinon, oder deren Derivate geeignet. Der Anteil an Photopolymerisationsinitiator beträgt etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

Diese im Licht härtbaren, d. h. photopolymerisierbaren Präparate enthalten vorzugsweise auch noch sogenannte Polymerisationsbeschleuniger. Dies sind Substanzen, die in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren die Polymerisationsreaktion beschleunigen. Bekannte Beschleuniger sind beispielsweise Amine wie p-Toluidin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Di(hydroxyethyl)-p-toluidin, Trialkylamine wie Trihexylamin, Polyamine wie N,N,N',N'-Tetraalkylalkylendiamine, Barbitursäure und Dialkylbarbitursäuren und Sulfimide, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

Geeignete Acceleratoren sind beispielsweise bei G. M. Brauer et al., Journal of Dental Research, Vol. 58/No. 10 (1979), S. 1994-2000, beschrieben.

Ein bevorzugtes lichthärtbares dentales Füllungsmaterial enthält etwa 60 bis etwa 90 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung eines anorganischen Füllstoffgemisches der eingangs definierten Art.

Die bevorzugte Korngrößenverteilung des Gesamtfüllstoffgemisches läßt sich in etwa in der folgenden Tabelle darstellen:

~60%	0,005	-	120 nm (pyrogenes SiO <sub>2</sub> , mittl. Primärteil- chengröße ~40 nm)
~1,5%	0,2	-	0,5 µm
~3,5%	0,5	-	1 µm
~5%	1	-	2 µm
~16%	2	-	5 µm
~8%	5	-	10 µm
~5%	10	-	20 µm
~1%	20	-	40 µm

Es ist selbstverständlich möglich, die erfindungsgemäßen dentalen Füllungsmaterialien auch als zweiphasige Präparate einzusetzen, von denen die eine Phase einen Polymerisationskatalysator, beispielsweise ein Peroxid, und die andere Phase einen Beschleuniger für dieses Peroxid, beispielsweise ein organisches Amin, enthält, wobei das Zusammenbringen beider Phasen unmittelbar vor der Zahnfüllung erfolgt und die Polymerisation in der aufgebohrten, vorzugsweise mit einem Unterfütterungs- oder einem Bondingmaterial versehenen, zu füllenden Kavität eintritt.

Geeignete Peroxide, die bei der Auslösung der Polymerisation unter Radikalbildung zerfallen, sind beispielsweise Arylperoxide wie Benzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Harnstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid oder -perbenzoat und Silylperoxide, vorzugsweise in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 5, insbesondere etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

Enthält die eine Phase des zweiphasigen Mittels einen Polymerisationsinitiator, so wird der anderen Phase zweckmäßigerweise ein Beschleuniger des oben beschriebenen Typs, vorzugsweise ein Amin, oder Barbitursäure oder deren Derivate, beispielsweise eine Dialkylbarbitursäure, zugesetzt.

Als polymerisierbare Monomere in den erfindungsgemäßen dentalen Füllungsmaterialien sind prinzipiell alle für diesen Zweck vorgeschlagenen und geeigneten Verbindungen einsetzbar. Hier seien insbesondere die bekannten Reaktionsprodukte aus Bisphenolen, insbesondere Bisphenol A, und Glycidylmethacrylat, unter der Abkürzung Bis-GMA bekannt, die verschiedenen Alkandiolmethacrylate wie 1,6-Hexandiolmethacrylat, 1,4-Butandiolmethacrylat, Tri- oder Tetraethylenglykoldimethacrylat, Bis-(2-methacroylpropyl)-phthalat, -isophthalat oder -terephthalat, Trimethylolpropandi- und trimethacrylat, sowie insbesondere die Reaktionsprodukte aus Diisocyanaten und Hydroxyalkylmethacrylaten, wie sie beispielsweise in der DE-OS 2 312 559 beschrieben sind, Addukte aus (Di)Isocyanaten und 2,2-Propan-bis-[3-(4-phenoxy)-1,2-hydroxypropan]-1-methacrylat nach der US-PS 3 629 187 sowie insbesondere die Addukte aus Isocyanaten und Methacroylalkylethern, -alkoxybenzolen bzw. -alkoxycycloalkanen, wie sie in der EP-OS 44 352 beschrieben sind, genannt.

Selbstverständlich können auch Gemische aus geeigneten Monomeren verwendet werden.

Es ist schließlich zweckmäßig, dentalen Füllungsmaterialien auf Kunststoffbasis UV-Stabilisatoren zuzusetzen, um das Nachdunkeln während des Alterns der Füllungen zu vermeiden. Ein besonders geeigneter UV-Stabilisator ist 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon. Ein weiteres bevorzugtes Material ist 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol; jedoch ist prinzipiell jedes physiologisch inerte UV-absorbierende Agens für diesen Zweck geeignet.

So seien beispielhaft noch Hydrochinon, p-Benzochinon, p-Butylhydroxytoluol u. ä. genannt. Die letztere Verbindung kann beispielsweise auch als Antioxidans in der Füllung wirken.

Eine Übersicht über die in dentalen Füllungsmaterialien üblicherweise zum Einsatz gelangenden Substanzen findet sich in dem Artikel von R. L. Bowen im Journal of Dental Research, Vol. 58/5 (Mai 1979), S. 1493 bis 1503, sowie der daran angeschlossenen Ergänzung von J. F. Lann, S. 1504 bis 1506.

Zur Einstellung eines möglichst naturgetreuen Eindrucks der gefüllten Zahnflächen enthalten Composite-Materialien erforderlichenfalls auch einen geringen Anteil an Farbstoffen oder Pigmenten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel 1

Pyrogenes Siliciumdioxid vom Typ "Aerosil <sup>R</sup> " (mittlere Teilchengröße ~ 40 nm)	42,0 (Gew.- Teile)
Bariumboraluminiumsilikatglas (Teilchengröße ~ 0,2-15 µm)	21,0
Bariumaluminiumsilikatglas (Teilchengröße ~ 0,5 - 40 µm)	7,0
Methacrylpropyltrihydroxysilan (auf die Füllstoffe aufgebracht)	3,0
Reaktionsprodukt aus Glycidylmethacrylat und Bisphenol A (Bis-GMA)	15,5

3403040

- 9 -

M

Triethylenglykoldimethacrylat	10,5
Campherochinon	0,15
Ethylbenzoin	0,15
Dimethylaminoethylmethacrylat	0,4
Hydrochinonmonomethylether,	q.s.
UV-Stabilisator, Farbstoffe	

Nach dem Aushärten unter Lichteinfluß wurde eine röntgenopake, polierfähige Füllung erhalten.

### Beispiel 2

	Teil A	Teil B
Pyrogenes Siliciumdioxid (mittl. Teilchengröße ~ 50 nm)	40	40 (Gew.- Teile)
Bariumaluminiumsilikatglas (Teilchengröße 0,2 - 15 µm)	22	22
Bariumaluminiumsilikatglas (Teilchengröße 0,5 - 40 µm)	6,5	6,5
Methacroylpropyltrihydroxysilan (aufgebracht auf die Füllstoffe)	3,2	3,2
Bis-GMA	15,8	15,8
1,6-Hexandiol dimethacrylat	10,5	10,6
Benzoylperoxid	-	0,4
N,N-Diethanol-p-toluidin	0,5	-
UV-Absorber, Stabilisatoren, Farbstoffe	q.s.	q.s.

Nach dem Zusammenbringen beider Teile wird ein polierfähiges, röntgenopakes Polymerisat mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften erhalten.

- 10 -

12

Beispiel 3

Kolloidale Kieselsäure	44,5 (Gew.-Teile)
(mittlere Teilchengröße ~60 nm, Organosilikon-Gehalt ~8 %)	
Bariumaluminumsilikatglas	22,3
(Silanisiert; Teilchengröße 0,2 - 15 µm)	
Lanthanglas	7,6
(Silanisiert; Teilchengröße 1 - 30 µm)	
Bis-GMA	10,5
1,6-Hexandiol dimethacrylat	8,5
Trimethylolpropantrimethacrylat	5,8
Diethylaminoethylmethacrylat	0,4
Benzil	0,4
UV-Absorber, Stabilisator, Farbstoffe	q.s.

Nach der durch Lichteinwirkung erfolgten Aushärtung wurde ein farbstabiles, röntgenopakes, polierfähiges Material mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten.